

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272833

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02	PTF		C 0 9 D 11/02	PTF
C 0 9 B 67/20			C 0 9 B 67/20	B
67/50			67/50	B
C 0 9 D 11/10	PTK		C 0 9 D 11/10	PTK
	PTT			PTT
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-321263  
(22) 出願日 平成8年(1996)12月2日  
(31) 優先権主張番号 特願平8-18491  
(32) 優先日 平8(1996)2月5日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号  
(72) 発明者 富谷 信之  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内  
(72) 発明者 林 三樹夫  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内  
(72) 発明者 野口 秀人  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 印刷インキの製造方法

(57) 【要約】

【課題】粗製銅フタロシアニンの顔料化工程と顔料の印刷インキ製造工程に係わる多大な時間と労力を低減し高品位の $\beta$ 型銅フタロシアニン顔料の印刷インキを提供する。

【解決手段】粗製銅フタロシアニンに印刷インキ用樹脂を該銅フタロシアニンに対して20~80重量%加えて80~170℃で乾式粉碎した後、得られた摩砕物を印刷インキ用溶剤又はワニス中で加熱することを特徴とする、アスペクト比が1~2である $\beta$ 型結晶の銅フタロシアニン粒子を含有する印刷インキの製造方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗製銅フタロシアニンに印刷インキ用樹脂を該銅フタロシアニンに対して20～80重量%加えて80～170℃で乾式粉碎した後、得られた摩砕物を印刷インキ用溶剤又はワニス中で加熱することを特徴とする、アスペクト比が1～2であるβ型結晶の銅フタロシアニン粒子を含有する印刷インキの製造方法。

【請求項2】 印刷インキ用樹脂がロジン変性フェノール樹脂である請求項1記載の印刷インキの製造方法。

【請求項3】 摩砕物と印刷インキ用溶剤またはワニスの混合物を加熱する温度が80～170℃である請求項1または2記載の印刷インキの製造方法。

【請求項4】 印刷インキ用溶剤またはワニスに含有される溶剤が芳香族成分が1重量%以下である炭化水素溶剤である請求項1ないし3いずれか記載の印刷インキの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はβ型銅フタロシアニン顔料を着色剤とする印刷インキを製造する際に、β型銅フタロシアニンの顔料の形態を経由することなく、粗製銅フタロシアニンから直接印刷インキを製造する方法に関する。更には、印刷インキ中の顔料一次粒子のアスペクト比が1～2であり、短縮された工程により高品位な印刷インキを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合成後の銅フタロシアニンは粗製銅フタロシアニンと呼ばれ、10～200μ程度の巨大β型結晶粒子であるため、そのまま印刷インキ用顔料として使用することはできない。この粗製銅フタロシアニンを印刷インキとして使用可能な大きさ(0.02～0.1μ程度)まで小さくすることを顔料化と呼ぶ。顔料化にはさまざまな方法がある。

【0003】最も一般的なのがソルベントソルトミリング法と呼ばれる方法である。この方法は粗製銅フタロシアニンに食塩などの磨砕剤とβ型への結晶転移を促進させる有機溶剤を加え磨砕する方法である。この方法によるβ型銅フタロシアニン顔料はアスペクト比が1～2で、黄味鮮明で高着色力など印刷インキに適しており、広く使用されている。しかし顔料の数倍量の磨砕剤が必要であり、この磨砕剤や有機溶剤を回収する工程にも多くの時間と労力、エネルギーを必要とする。

【0004】これに対して粗製銅フタロシアニンを乾式で粉碎した後有機溶剤等で処理する方法も知られている。この場合粉碎時に機械的な力を加えることでβ型結晶型の一部がα型結晶型へ転移してしまうため、再びβ型に転移させるためにこの磨砕物を有機溶剤と共に加熱処理しなければならない。この方法はソルベントソルトミリング法に比べてコスト的に有利であるが、有機溶剤で加熱処理する際に粒子が針状に成長しアスペクト

2

比が大きくなり色相が赤味になることや流動性の問題などが生じてしまう。そこでこの粒子成長を抑制するため、顔料誘導体や成長防止剤を添加する方法も知られているが、これらの添加剤は印刷インキの成分としては好ましくない場合が多い。

【0005】一方、顔料から印刷インキを製造する方法としては乾燥顔料を用いる方法と水分を40～70重量%を含んだウェットケーキ顔料を用いる方法が一般的である。乾燥顔料を用いるインキ化方法は乾燥顔料を印刷インキワニス、溶剤、添加剤などと混合した後、ビーズミル、3本ロールなどを用いて顔料を分散させる方法であるが、乾燥顔料は一次粒子の凝集が強いため顔料を分散させるために多くのエネルギーを必要とする。ウェットケーキ顔料を用いる方法はフラッシング法と呼ばれている。フラッシング法は、ウェットケーキ顔料を印刷インキワニス、溶剤、添加剤などと混合し顔料を水相からワニス相へ転換させる方法であり、乾燥顔料のインキ化工程のエネルギーは必要としないもののニーダーなどの大型装置が必要となりフラッシングの工程において排水も発生する。

【0006】この様にβ型銅フタロシアニンの印刷インキを製造するためには、顔料化工程とインキ化工程で非常に多くの時間とエネルギーが必要である。

【0007】低コストの印刷インキを提供するためには、顔料の形態を経由せずに粗製銅フタロシアニンから直接インキを製造することが必要である。しかしながら、粗製銅フタロシアニンを印刷インキ用ワニスと混合し直接インキを製造する方法は、従来の顔料化工程を印刷インキワニス中で行うため磨砕効率が低く、例えば超微細なビーズを用いた分散ミルを使用するなど莫大なエネルギーを必要とし、またその品質にも問題点が多い。

【0008】特公昭55-6670号公報には粗製銅フタロシアニンを一度乾式で磨砕した後、そのままインキ化する方法が記載されている。乾式での磨砕は効率的に行われるため有効な方法であるものの、磨砕物はα/β型結晶の混合物となってしまうためインキ中でα型結晶をβ型結晶に再転移させなければならない。αからβ型への結晶転移は熱と有機溶剤中で進行し、芳香族有機溶剤を多く含むグラビアインキ中ではとても上手くいくものの、芳香族有機溶剤量が少ないオフセット印刷インキ中ではスムーズではなく、また近年需要が拡大している芳香族を含まない溶剤(AFソルベント)中ではβ型結晶への転移は非常に困難である。また、有機溶剤中での結晶転移の際に粒子の成長が起こるため、これを抑制する手段も必要である。

【0009】銅フタロシアニン磨砕物のインキ化を効率よく行うためには、磨砕された銅フタロシアニンの凝集を緩和させることが非常に有効であることが知られており、幾つかの方法が提案されている。

【0010】英国特許第1224627号には、粗製銅

3

フタロシアニンを乾式で摩砕する際に1～8倍量の樹脂を添加する方法が記載されている。この方法では摩砕物中の銅フタロシアニン粒子の凝集が緩和され、 $\alpha$ 型結晶の $\beta$ 型への転移も容易になるとが予想されるが、しかしながらこのように大量の樹脂を添加した場合、乾式粉碎する際に内部での樹脂固着の危険性が高くなる。これを防止するためには粉碎時の温度を低温で維持する必要があるが、その結果摩砕物中の $\alpha$ 型結晶の割合が増大し、 $\beta$ 型へ転移しづらくなる。また、得られたインキ中の顔料粒子のアスペクト比が大きいため、色相が赤味になり好ましい品質とは言えない。

【0011】特開平2-294365号公報には粗製銅フタロシアニンを乾式で摩砕する際にロジン変性フェノールなどの樹脂を0.5～10重量%添加する方法が記載されているが、この方法では得られた摩砕物を印刷インキワニス中に分散する工程で多くのエネルギーを必要としている。この方法では従来の乾燥顔料の印刷インキ製造工程より優れているとは言えない。また印刷インキ中の顔料粒子のアスペクト比を小さく抑えるための手段については未解決のままである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は粗製銅フタロシアニンの顔料化工程と顔料の印刷インキ製造工程に係わる多大な時間と労力を低減し高品位の $\beta$ 型銅フタロシアニン顔料の印刷インキを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、粗製銅フタロシアニンに印刷インキ用樹脂を該銅フタロシアニンに対して20～80重量%加えて80～170℃で乾式粉碎した後、得られた摩砕物を印刷インキ用溶剤又はワニス中で加熱することを特徴とする、アスペクト比が1～2である $\beta$ 型結晶の銅フタロシアニン粒子を含有する印刷インキの製造方法である。更に本発明は、印刷インキ用樹脂がロジン変性フェノール樹脂である上記印刷インキの製造方法である。更に本発明は、摩砕物と印刷インキ用溶剤またはワニスの混合物を加熱する温度が80～170℃である上記印刷インキの製造方法である。更に本発明は、印刷インキ用溶剤またはワニスに含有される溶剤が芳香族成分が1重量%以下である炭化水素溶剤である上記印刷インキの製造法である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明では粗製銅フタロシアニンの乾式粉碎を加熱下で行なう。乾式粉碎を行うことによって粗製銅フタロシアニンの $\beta$ 型結晶中に $\alpha$ 型結晶が生成し、粉碎物は $\alpha/\beta$ 混合結晶型となる。この際、乾式で粉碎する場合の温度を低温で行うと摩砕物中の $\alpha$ 型結晶の割合が増加、後工程で再び $\beta$ 型結晶へと転移させるための負担が増加するばかりか、最終的な $\beta$ 型結晶粒子のアスペクト比が大きくなってしまい好ましくない。

(3)

4

【0015】これは $\alpha$ 型から $\beta$ 型への結晶転移の際に粒子の結晶成長が発生しやすいために起こる現象であり、 $\alpha$ 型結晶の割合が少ない方が最終的 $\beta$ 型結晶粒子のアスペクト比が小さく品質的に優れており、乾式粉碎温度は高い方が望ましい。しかし、高温で粉碎した方が摩砕物の凝集が強くなるため、粗製銅フタロシアニン単独で高温乾式粉碎した場合、その摩砕物の直接のインキ化は非常に困難である。

【0016】本発明では、乾式粉碎時に印刷インキ用樹脂を添加する。このことにより高温下での乾式粉碎の場合に生じる顔料の凝集を少なくすることができる。印刷インキ用樹脂としては、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂など印刷インキに適用される樹脂であれば、任意に単独または2種類以上を組み合わせ使用できるが、好ましくはロジン変性フェノール樹脂である。ロジン変性フェノール樹脂は、アルキルフェノールとホルムアルデヒドとを縮合反応して得られたフェノール樹脂とロジンとを反応させて得られたものを主成分とし、更に多価アルコールを樹脂の構成成分としたものであってもよい。

【0017】粗製銅フタロシアニンに添加する印刷インキ用樹脂は、銅フタロシアニンに対して20～80重量%である。樹脂の添加量が粗製銅フタロシアニンに対して20重量%より小さいと、印刷インキ用溶剤、ワニス他と混合した場合の摩砕物の分散性、インキとしての練肉性が悪く、生産効率は従来の乾燥顔料のインキ製造工程と同等かそれ以下である。一方、樹脂の添加量が多いと乾式粉碎装置内部での樹脂の付着、固着が生じる危険性が高くなり、これを防ぐために装置内部を低温で維持する必要が生じる。しかし前述した様に最終的な $\beta$ 型結晶粒子のアスペクト比が小さいものを得るには、粉碎温度を高くする必要があるため、樹脂添加量の上限が制限される。

【0018】本発明では乾式粉碎の温度は80～170℃である。乾式粉碎温度を使用する樹脂の軟化点以上の温度まで上昇させてしまうと装置内部で樹脂の付着、固着がおきる危険性があるので好ましくない。

【0019】本発明の乾式粉碎とは、ビーズ等の粉碎メディアを内蔵した粉碎機を使用して、実質的に液状物質を介在させないで粗製フタロシアニンを粉碎するものである。粉碎は、粉碎メディア同士の衝突による粉碎力や破壊力を利用して行なわれる。乾式粉碎装置としては、乾式のアトライター、ボールミル、振動ミルなどの公知の方法を用いることができ、粉碎時間はその装置によってまたは希望とする粉碎粒径に応じて任意に設定できる。

【0020】印刷インキ用溶剤またはワニス中の溶剤としては、高沸点石油系溶剤、脂肪族炭化水素溶剤、高級アルコール系溶剤など印刷インキに適した溶剤であれば芳香族を含まない溶剤であっても単独あるいは2種類以

5

上の組み合わせで任意に使用できる。

【0021】好ましくは、ナフテン系成分やパラフィン系成分等の炭化水素から実質的になり、芳香族成分が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下であるものが印刷インキ用溶剤として使用できる。溶剤のアニン点  
は65～100℃のものが好ましい。これらの溶剤は、例えば、日本石油社製のAFソルベント4号（芳香族成分含有量0.1重量%）、AFソルベント5号（同0.2重量%）、AFソルベント6号（同0.2重量%）、AFソルベント7号（同0.3重量%）等として入手できるものである。

【0022】印刷インキワニス用樹脂としては、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂など印刷インキに適した樹脂；大豆油、桐油、アマニ油など印刷インキに適した乾性油や重  
合乾性油などを、その他印刷インキ用の添加剤などと共に任意に単独または2種類以上を組み合わせ使用できる。

【0023】粗製銅フタロシアニンの摩砕物は $\alpha/\beta$ 混合結晶型であるため、印刷インキ溶剤又はワニスと混合し加熱処理することで全てを $\beta$ 型結晶型へ転移させる。この際摩砕物に印刷インキ用樹脂が添加されていると、印刷インキ溶剤又はワニスによる湿潤、 $\beta$ 型結晶への転移がスムーズになり、また芳香族を含まない溶剤又はワ  
ニスを使用した場合でもその湿潤、 $\beta$ 型結晶への転移が可能となった。本発明において $\beta$ 型結晶銅フタロシアニンはその大部分が $\beta$ 型であって微量の $\alpha$ 型が存在する場合も含む。摩砕物と印刷インキ用溶剤またはワニスの混合物を加熱する温度は80～170℃が好ましい。

【0024】この加熱処理の工程については、緩やかな攪拌で十分であり特に分散機などは必要としない。摩砕物の十分な分散と $\alpha$ 型結晶の $\beta$ 転移は使用する印刷インキ用溶剤によって異なるが数10分～3時間程度で完了し、次に3本ロールで練肉することで、ベースインキが完成する。

【0025】しかし、特にこの工程の時間短縮を希望する場合は、従来から使用されているビーズミル分散機などを用いて前述の温度条件で処理することで、その時間は大幅に短縮することも可能である。この工程において印刷インキ用溶剤、ワニス、その他添加剤を追加することで最終インキとすることができる。

【0026】本発明の方法により得られたインキを、従来から行われているソルベントソルトミリング法の乾燥顔料をインキ化したもの、水分を含んだウェットケーキ顔料でフラッシング法によりインキ化したものとそれぞれ比較したところ、着色力、光沢、流動性などの点に於いて同等の品位を有していることが確認された。

【0027】特に本発明によるインキ中顔料一次粒子のアスペクト比は、ソルベントソルトミリング法による顔料一次粒子とほぼ同じ1～2の範囲であり、その黄味鮮

(4)

6

明な色相は製造工程の大幅な短縮と考え合わせると、銅フタロシアニン顔料インキを製造する上で画期的な方法である。

【0028】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例中で標準インキとして使用しているのは、粗製銅フタロシアニンをソルベントソルトミリング（食塩6倍量）により顔料化したウェットケーキ顔料を用いて、フラッシング法により製造した $\beta$ 型銅フタロシアニン顔料インキであり、その顔料粒子のア  
スペクト比は約1.2である。また、一次粒子のアスペクト比の測定には透過型電子顕微鏡、結晶型の測定にはX線回折装置を使用した。

【0029】実施例1

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化点160℃のロジン変性フェノール樹脂21重量部を加え、130℃で1時間粉碎を行った。得られた摩砕物21重量部を、印刷インキ用ワニス38重量部、7号ソルベント（日本石油（株）製）8重量部に加え、90℃にて2時間緩やかに攪拌した後、60℃の3本ロールで一回練肉したところ、顔料粒子は5 $\mu$ 以下に分散された。次に、得られたベースインキにワニス22重量部、7号ソルベント11重量部を加え最終インキに調整した後、同一顔料分を含む標準インキと比較したところ、本実施例のインキは着色力、光沢、色相などの点において標準インキと同等の品位を有していた。インキ中顔料粒子のアスペクト比は1.4であり、 $\alpha$ 型結晶の含有率は1%以下であった。

【0030】実施例2

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化点160℃のロジン変性フェノール樹脂21重量部を加え、130℃で1時間粉碎を行った。得られた摩砕物21重量部を、印刷インキ用ワニス38重量部、AFソルベント7号（日本石油（株）製）8重量部に加え、90℃にて3時間緩やかに攪拌した後、60℃の3本ロール二回の練肉で顔料粒子は7.5 $\mu$ 以下に分散された。次に、得られたベースインキにワニス22重量部、AFソルベント7号11重量部を加え最終インキに調整した後、同一顔料分を含む標準インキと比較したところ、本実施例のインキは着色力、光沢、色相などの点において標準インキと同等の品位を有していた。インキ中顔料粒子のアスペクト比は1.4であり、 $\alpha$ 型結晶の含有率は1%以下であった。

【0031】実施例3

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化温度160℃のロジン変性フェノール樹脂35重量部を加え、130℃で1時間粉碎を行った。得られた摩砕物24重量部を印刷インキ用ワニス32重量部、AFソルベント7号11重量部に加え、90℃にて3時間緩やかに攪拌した後、60℃の3本ローラー一回の練肉で顔

(5)

7

料粒子は $5\mu$ 以下に分散された。次に、得られたベースインキにワニス22重量部、AFソルベント7号11重量部を加え最終インキに調整した後、同一顔料分を含む標準インキと比較したところ、本実施例のインキは色相は同等ながら着色力、光沢などの点において標準インキより優れていた。インキ中顔料粒子のアスペクト比は1.4であり、 $\alpha$ 型結晶の含有率は1%以下であった。

#### 【0032】実施例4

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化温度 $160^{\circ}\text{C}$ のロジン変性フェノール樹脂21重量部を加え、 $160^{\circ}\text{C}$ で1時間粉碎を行った。得られた摩砕物21重量部を印刷インキ用ワニス38重量部、AFソルベント7号8重量部に加え、 $90^{\circ}\text{C}$ にて3時間緩やかに攪拌した後、 $60^{\circ}\text{C}$ の3本ロール二回の練肉で顔料粒子は $7.5\mu$ 以下に分散された。次に、得られたベースインキにワニス22重量部、AFソルベント7号11重量部を加え最終インキに調整した後、同一顔料分を含む標準インキと比較したところ、本実施例のインキは着色力、光沢、色相などの点において標準インキと同等の品位を有していた。インキ中顔料粒子のアスペクト比は1.2であり、 $\alpha$ 型結晶の含有率は1%以下であった。

#### 【0033】比較例1

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化温度 $160^{\circ}\text{C}$ のロジン変性フェノール樹脂7重量部を加え、 $130^{\circ}\text{C}$ で1時間粉碎を行った。得られた摩砕物18重量部を印刷インキ用ワニス44重量部、AFソルベント7号5重量部に加え、 $90^{\circ}\text{C}$ にて3時間緩やかに攪拌した後、 $60^{\circ}\text{C}$ の3本ロール三回の練肉で最大顔料粒子は $12\mu$ であり、分散性は良くなかった。次に、得られたベースインキにワニス22重量部、AFソルベント7号11重量部を加え最終インキに調整した後、同一顔料分を含む標準インキと比較したところ、本比較例

8

のインキは色相にくすみが見られ、着色力、光沢、などの点において標準インキより劣っていた。インキ中顔料粒子のアスペクト比は1.4であり、 $\alpha$ 型結晶の含有率は1%以下であった。

#### 【0034】比較例2

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化温度 $160^{\circ}\text{C}$ のロジン変性フェノール樹脂35重量部を加え、 $60^{\circ}\text{C}$ で1時間粉碎を行った。得られた摩砕物24重量部を印刷インキ用ワニス32重量部、AFソルベント7号11重量部に加え、 $90^{\circ}\text{C}$ にて3時間緩やかに攪拌した後、 $60^{\circ}\text{C}$ の3本ロール一回の練肉で顔料粒子は $5\mu$ 以下に分散された。次に、得られたベースインキにワニス22重量部、AFソルベント7号11重量部を加え最終インキに調整した後、同一顔料分を含む標準インキと比較したところ、本実施例のインキは着色力、光沢などの点において標準インキと同等の品位であったが色相は赤味で、インキ中顔料粒子のアスペクト比は3.6、 $\alpha$ 型結晶の含有率は1%以下であった。

#### 【0035】比較例3

乾式アトライターに粗製銅フタロシアニン70重量部と軟化温度 $160^{\circ}\text{C}$ のロジン変性フェノール樹脂70重量部を加え、 $130^{\circ}\text{C}$ で粉碎を行ったところ、樹脂と顔料の混合物がアトライター内部で固着した。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明の方法によって従来の顔料化工程が大幅に簡略化されることになる。また、他の類似した方法では顔料化を簡略化するとインキ製造工程の負担が増加するが多いが、本発明ではインキ製造工程も従来と同じかそれ以下にすることが可能となり、しかもその品質はソルベントソルトミリング法顔料によるインキと同じである。